



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE POLVOS MESOPOROSOS DE TITANIA Y
TITANIA-10ALÚMINA CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA
DEPOSITADOS SOBRE MALLA DE ACERO INOXIDABLE”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

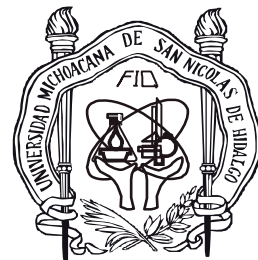
PRESENTA:

MYRIAM BRISEIDA DURÁN GUEVARA

ASESORES:

**DRA. MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA
DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA**

MORELIA, MICHOACÁN. FEBRERO DEL 2010



AGRADECIMIENTOS

A:

DIOS

Por haberme permitido cumplir mis objetivos.

MIS PADRES

Roberto Durán González y Yolanda Guevara Castro; por haberme dado la vida.

MIS HERMANOS

José Guadalupe, Lizeth, Alma, Lucila, Verónica, Jorge y Heriberto; por todos esos momentos felices que hemos vivido juntos.

MI NOVIO

Miguel Ángel Heredia Pérez; por su amor, apoyo y comprensión.

MIS TIOS

Francisco García, María Coss, Irma Farfán, Javier Guevara; por su cariño y apoyo incondicional.

MIS ASESORES

Dra. María Ilya Espitia Cabrera y Dra. María Eugenia Contreras García; por su asesoría en esta tesis y por su amistad.

LOS TÉCNICOS

Sra. Victoria Luque Valdivia, Ma. Remedios Cisneros Magaña, Ing. Francisco Solorio González, Ing. Víctor Sayil López Álvarez y M.C. Héctor D. Orozco Hernández; por su ayuda en la caracterización de las muestras de esta tesis.

M.C. Lorena García Benjume; por su apoyo en esta tesis y por su amistad

El Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, IIM.

ÍNDICE

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 JUSTIFICACIÓN	5
1.2 OBJETIVOS	5
1.3 HIPÓTESIS	5
2. GENERALIDADES	6
2.1 EL ÓXIDO DE TITANIO	6
2.1.1 Mecanismo fotocatalítico	6
2.1.2 Usos de la titania	7
2.2 EL ÓXIDO DE ALUMINIO	8
2.2.1 Tipos de alúmina	8
2.2.2 Usos de la alúmina	12
2.3 LOS SURFACTANTES	12
2.4 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS.....	13
2.4.1 Material mesoestructurado	13
2.4.2 Material mesoporoso	13
2.4.3 Mecanismo de formación.....	15
2.4.4 Síntesis alternativas.....	16
2.5 PROCESO SOL-GEL.....	18
2.6 FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS COMO PELÍCULAS	19
2.6.1 Métodos de depósito que utilizan suspensiones en fase líquida.	20
2.6.2 Métodos de depósito que utilizan fase gaseosa o vapor	20
2.7 CATÁLISIS.....	22
2.8 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	23

2.9	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS	26
2.9.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	26
2.9.2	Área superficial específica (BET).....	26
2.9.3	Espectrometría de infrarrojo (IR)	27
2.9.4	Difracción de rayos X (DRX).....	28
3.	DESARROLLO DEL TRABAJO	29
3.1	Materiales.....	29
3.2	Síntesis de los polvos mesoporosos	29
3.3	Preparación de las películas	30
3.4	Calcinación a 500°C.....	30
3.5	Caracterización	30
3.5.1	Microscopía electrónica de barrido	30
3.5.2	Área superficial específica.....	31
3.5.3	Espectrometría de infrarrojo	32
3.5.4	Difracción de rayos X.....	33
3.6	Prueba de actividad fotocatalítica	34
3.6.1	Degradación del azul de metileno.....	34
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
4.1	Morfología	36
4.2	Resultados de área superficial específica y diámetro de poro	41
4.3	Resultados de la espectrometría de infrarrojo.....	42
4.4	Resultados de difracción de rayos X	44
4.5	Resultados de la fotodegradación de azul de metileno.....	45
5.	CONCLUSIONES.....	48
	REFERENCIAS.....	49

RESUMEN

Con el fin de eliminar los contaminantes del agua residual de las industrias textiles, se propone la degradación de estos mediante la fotoquímica. Se utilizará el óxido de titanio. Mediante la ruta sol-gel se sintetizarán polvos mesoporosos de titania [1,2] y titania-10alúmina, los cuales serán depositados por inmersión sobre una malla de acero inoxidable para evitar la dispersión de los polvos y mejorar el contacto entre el agua residual y los materiales cerámicos. Los polvos que forman la película se sintetizaron partiendo de los butóxidos de titanio y de aluminio y utilizando un surfactante para preparar las mesoestructuras. La alúmina se utiliza para mejorar el área superficial de la titania. El área superficial de los polvos se determinó por el método BET (método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller) y la distribución de tamaño de poro se hizo por el método BJH (método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda). La morfología de la malla de acero recubierta con películas nanoestructuradas mesoporosas de titania y mezclas de titania-10alúmina, se analizó por medio del microscopio electrónico de barrido y se encontró una buena distribución del aluminio y del titanio. Los polvos fueron caracterizados por espectrometría de infrarrojo. El estudio de caracterización de fases de los polvos se realizó por medio del difractómetro de rayos X. Para probar la actividad fotocatalítica de los mismos, se llevó a cabo la degradación de azul de metileno.

1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes de la industria textil presentan un gran potencial de impacto sobre el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual generados con un alto contenido de materia orgánica y una fuerte coloración. A causa de la gran estabilidad de los colorantes (azocompuestos), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados no son eficientes para la decoloración de los efluentes de la industria textil, ya que no pueden remover eficientemente los compuestos orgánicos o generan contaminantes secundarios que pueden ser tóxicos para el medio ambiente y que requieren de un tratamiento adicional [3,4]. Una alternativa al tratamiento convencional de las aguas residuales es la oxidación fotocatalítica (fotocatálisis), la cual, ha despertado un gran interés debido a que las investigaciones han mostrado la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones, con una generación baja en contaminantes secundarios. La fotocatalisis heterogénea consiste en la degradación del contaminante a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores), e irradiándose con luz ultravioleta y/o solar, generando con ello radicales ($O_2^{\bullet-}$, y/o $OH^{\bullet}$) los cuales son responsables de la oxidación de dichos contaminantes [5,6]. El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras [7,8]. Además de sus propiedades fotoconductoras, sus características texturales y estructurales, en conjunto con su cristalinidad, desempeñan un papel importante dentro de cualquier proceso catalítico [9,10]. Aparentemente la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas son inducidas por una deseable área específica, y en el caso del TiO_2 por su fase anatasa estabilizada [11]. Se especula que soportes mesoporosos del tipo TiO_2 pueden ser candidatos prometedores para el campo de la fotocatalisis debido a su alta área específica y a la conveniente transferencia de masa que pudiera darse dentro de sus mesoporos. Sin embargo, estos materiales son comúnmente preparados mediante el uso de surfactantes-templantes (compuestos orgánicos

de cadena larga), los cuales, al ser removidos por tratamiento térmico, causan el colapsamiento de la estructura porosa del material en la mayoría de los casos [12].

1.1 JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua incluye contaminantes inorgánicos y orgánicos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Los orgánicos provienen de desechos humanos y animales, de rastros, de plantas procesadoras de alimentos, aceites, grasas, colorantes, pinturas, breas, insecticidas, herbicidas, etc. Estos contaminantes consumen el oxígeno y destruyen la vida acuática. De ahí la importancia de investigar materiales como la titania y de posibles dopantes de la titania para fotodegradar compuestos orgánicos contaminantes.

1.2 OBJETIVOS

- Sintetizar polvos mesoporosos de titania.
- Sintetizar el sistema mixto titania-10alúmina.
- Depositarlos por inmersión sobre una malla de acero inoxidable.
- Caracterización estructural de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina mediante MEB, BET, BJH, IR y DRX.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos mesoporosos obtenidos en la degradación de azul de metileno.

1.3 HIPÓTESIS

Al adicionar la alúmina a la titania se pretende mejorar las propiedades superficiales de ésta.

Para evitar la dispersión de los polvos cerámicos, con éstos se preparara una película y se pretende mejorar el contacto entre los materiales cerámicos y el agua residual.

2. GENERALIDADES

2.1 EL ÓXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio ó titania es un compuesto cuya fórmula es TiO_2 , se presenta en la naturaleza en varias formas cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octahédrica) y brokita (estructura ortorrómbica) [13]. El óxido de titanio rutilo y el óxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El óxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El óxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

El óxido de titanio tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil: Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene el color de forma permanente. Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado con otras cosas. Y por la misma razón, es muy opaco. Esta propiedad sirve para proteger algo de la luz del sol: refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe [13]. En fase anatasa es un fotocatalizador muy eficaz. Esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. Es un fotocatalizador con alto poder oxidante que puede degradar compuestos orgánicos [14-16], y tiene también un alto potencial para auto limpieza como la eliminación de organismos altamente dañinos como la *Escherichia Coli* [17].

2.1.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO

La titania cristalina en fase anatasa o rutilo cuando es irradiada con luz UV en solución acuosa genera un hueco, ecuación 2.1:



(Excitación de TiO_2 con luz UV)



El óxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El óxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente, es inerte a la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico [13].

2.1.2 USOS DE LA TITANIA

Los pigmentos de óxido de titanio se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios. El óxido de titanio es el pigmento más habitualmente utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales una brillante blancura, opacidad y protección. En el sector de las artes gráficas (impresión) donde se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 micras, se utilizan pigmentos de óxido de titanio muy finos. También tiene aplicaciones en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación. El óxido de titanio también se ha empleado como agente blanqueador y opacificante en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia al ácido un pigmento blanco permanente que se emplea en pinturas, papel y plásticos, asimismo tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria química en general [13]. Otras áreas de aplicación del óxido de titanio incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo. Los pigmentos de óxido de titanio también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética. El óxido de titanio es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada y se ha utilizado también para preparar membranas [18].

2.2 EL ÓXIDO DE ALUMINIO

El óxido de aluminio ó alúmina es un compuesto cuya fórmula es Al_2O_3 , existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. Ciertas piedras preciosas como el rubí y el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados; se pueden fabricar piedras artificiales por fusión en la llama oxhídrica. La alúmina, se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos). La alúmina es un óxido cerámico muy versátil con excelentes propiedades mecánicas y mesoestructuradas, presenta altos valores de área superficial [19]. El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. Solo le superan en dureza el diamante y el carborundo o carburo de silicio. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes. Los cristales de óxido de aluminio son hexagonales y de tamaño diminuto. Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales, a diferencia de los grandes granos monocristalinos del carburo de silicio. Su peso específico de 3.95; aproximadamente, y la dureza de hasta 2000 Knoop [20].

2.2.1 TIPOS DE ALÚMINA

Alúmina activada

La alúmina activada es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua y constituyen el material adsorbente mas usado para este fin. Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800°C . Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto principal. Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos

de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores son mezclas de 2 o mas sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que entra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

Alúmina tabular

La alúmina tabular es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole; por ejemplo: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tabular se prepara calentando alúmina calcinada por el proceso Bayer, a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. Se obtiene en tamaños que varían desde terrones de unos 25mm hasta polvo pasado por el tamiz numero 300. Por razón de su punto de fusión relativamente alto, de su poca contracción y su inercia química, esta alúmina es conveniente como materia refractaria para altas temperaturas. Se usan como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a altas temperaturas. Aunque se emplea alúmina refinada para cuerpos refractarios, se hacen ladrillos refractarios y otras formas de alúmina menos pura.

α -Alúmina

La alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, para lo cual debe de ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A cause de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y de que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de que se obtiene esta alúmina. El proceso Bayer, generalmente se emplea para la refinación de la Bauxita.

β -Alúmina

Hay referencias de una forma llamada β -alúmina, pero Ridgway y sus colaboradores observaron que esta alúmina solo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$.

γ -Alúmina

Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta, los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato pierden su agua combinada y a 900°C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada γ -alúmina. Calentando la alúmina a más de 1000°C , se convierte en α -alúmina. En consecuencia la γ -alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de la γ -alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos X cambia en complejidad y precisión de líneas al aumentarse la temperatura de calentamiento.

Alúminas hidratadas

Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilo contienen una proporción variable de agua y se pueden representar con la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ello no obstante, hay varias alúminas hidratadas que dan imágenes de rayos x bien definidas; son los monohidratos alfa y beta y los trihidratos alfa y beta, según la terminología introducida por Edwards [20]. Esta sustancia se conoce también en la literatura con el nombre de hidróxidos de aluminio.

- El monohidrato de alfa alúmina: es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas. Se forma rápidamente calentando el alfa trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos 200°C . El monohidrato preparado de esta manera tiene de ordinario cristales sumamente finos, da al tacto sensación parecida a la del talco y embadurna el vidrio. Su densidad aparente es muy baja, hasta de 80 gramos /dm^3 . La conversión de alfa trihidrato en alfa monohidrato se efectúa lentamente calentando y dejando envejecer suspensiones de los trihidratos en álcali diluida a temperaturas algo

menores a los 100°C. Por lo general, se forma algo de monohidrato cuando se expulsa el agua combinada del trihidrato por calentamiento en aire a temperaturas de 300 a 400°C. Cuando se calienta el alfa monohidrato a unos 450°C pierde rápidamente el agua combinada y por lo común se observa una detención térmica a esa temperatura en la curva de calentamiento. El monohidrato se disuelve con menos facilidad en ácido y álcali que el trihidrato.

- El monohidrato de beta alúmina: se halla en la naturaleza en forma de mineral diásporo, que suele estar contaminado con arcilla y otros minerales y es difícil de obtener en forma pura. Según Laubengayer y Weisz, el diásporo se forma lentamente calentando gama alúmina o alfa monohidrato en agua a presión, a unos 400°C, en presencia de cristales de diásporo que sirven de núcleo. El beta monohidrato es menos soluble que la forma alfa y se convierte en alfa-alúmina por calcinación.
- El trihidrato de alfa alúmina: es el trihidrato cristalino que se produce en el proceso Bayer mediante siembra de núcleos y enfriamiento de la solución de aluminato sódico obtenido por digestión de la bauxita. Se halla en la naturaleza en forma del mineral gibbsita y es el principal componente de una variedad de bauxita. Este trihidrato es buena materia prima para la preparación de alúmina activada. En la precipitación del hidrato por medio del proceso Bayer, los tanques quedan revestidos de una capa gruesa y dura del trihidrato. Este material es machacado para convertirlo en terrones y granos y calentado para expulsar el agua combinada, el cual es un magnífico adsorbente y portador de catalizadores.
- El trihidrato de beta alúmina: se puede preparar neutralizando una solución de aluminato sódico con dióxido de carbono a temperatura de 20 a 30°C. Es indispensable para su formación la precipitación rápida. También se puede formar el beta trihidrato durante la precipitación de alúmina por álcalis en soluciones de sales y aluminio. Este compuesto es meta estable y se convierte lentamente en alfa trihidrato cuando se deja reposar en contacto con álcali. La transformación se acelera por el calor. El beta

trihidrato no se halla en la naturaleza. Algunas veces se le da el nombre de bayerita.

2.2.2 USOS DE LA ALÚMINA

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen. La alúmina empleada como portador de catalizadores puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostener la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y el costo de la composición [20].

2.3 LOS SURFACTANTES

Son macromoléculas anfipáticas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza, que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada cola, soluble en disolventes apolares pero solo parcialmente soluble en agua [21]. Existe una larga variedad de tipos de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica. Atendiendo al grupo de cabeza se clasifican en catiónicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_3Br^-$), aniónicos ($C_{11}H_{25}SO_4^-Na^+$), no iónicos ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$) y zwitterionicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_2C_3H_6SO_3^-$). La cadena no polar suele ser habitualmente un hidrocarburo que puede ser lineal o ramificado, también pueden coexistir dos cadenas de hidrocarburos en una molécula de surfactante, recientemente, se han sintetizado nuevos tipos de surfactantes iónicos denominados geminales, que se caracterizan por presentar dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula de surfactante [21]. Cuando los surfactantes se disuelven en agua, a partir de una concentración determinada, que se denomina “concentración crítica micelar” (CMC_1) forman agregados micelares. Una micela típica consta de 50 a 120 monómeros. Las micelas sólo se forman si el surfactante tiene una determinada solubilidad que viene dada por una temperatura específica denominada “Temperatura de Kraff”. Esta temperatura se define como la temperatura a la cual el surfactante es lo suficientemente soluble

para formar micelas [21]. En función del disolvente las micelas pueden ser normales o inversas. Cuando el disolvente es agua se forman las micelas normales en las que la parte hidrófoba de las moléculas se orientan hacia el exterior de las micelas mientras que el grupo polar se sitúa en el interior de la micela y las cadenas no polares se orientan hacia el exterior, solvatadas. Las micelas se pueden agregar en esferas, cilindros y en forma de bicapas. La tendencia de un surfactante a formar un tipo de micelas viene definida por el parámetro de empaquetamiento, g [21].

2.4 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS

2.4.1 MATERIAL MESOESTRUCTURADO

Es un compuesto formado por dos fases, una orgánica y otra inorgánica. Este material existe hasta que la fase orgánica se elimina. Una vez hecho esto, se puede o no, obtener un material mesoporoso.

2.4.2 MATERIAL MESOPOROSO

Es aquel sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (20–500 Å ó 2–50 nm), de acuerdo con la definición dada por la IUPAC [22]. Al referirnos a materiales mesoporosos estamos describiendo que existe un ordenamiento de poros de largo alcance. Los materiales mesoporosos tienen usualmente superficies específicas elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como: adsorbentes, catalizadores y soportes de fases activas. La capacidad de un catalizador activado para retener una sustancia determinada, no sólo está dada por su área superficial, sino también por la proporción de poros cuyo tamaño es el adecuado: una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia. Los materiales más prometedores dentro de los materiales mesoporosos fueron descubiertos a principios de la década de los 90's [23-26]. La síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos o nanoporosos llamados M41S, fue preparada por Mobil Research and Development Corporation, y aumentó las posibilidades de la catálisis heterogénea [27].

Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares auto-ensamblados o ensamblados supramoleculares como agentes directores de la estructura. Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-41 con

una estructura de poros hexagonales y unidimensional, el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional y el MCM-50 con una estructura laminar inestable (figura 2.1).

Esta familia de materiales, M41S, tienen un sistema de largos canales porosos, regularmente ordenados y con una distribución de tamaño de poro muy estrecha que pueden abarcar desde 1.5 a aproximadamente 8 nm de anchura. Estos largos canales porosos están dispuestos con diferentes ordenaciones, figura 2.1, y una elevada área superficial, superior a $700\text{m}^2/\text{g}$. El MCM-41 es una especie silíceo amorfa cuya estructura está constituida por tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos.

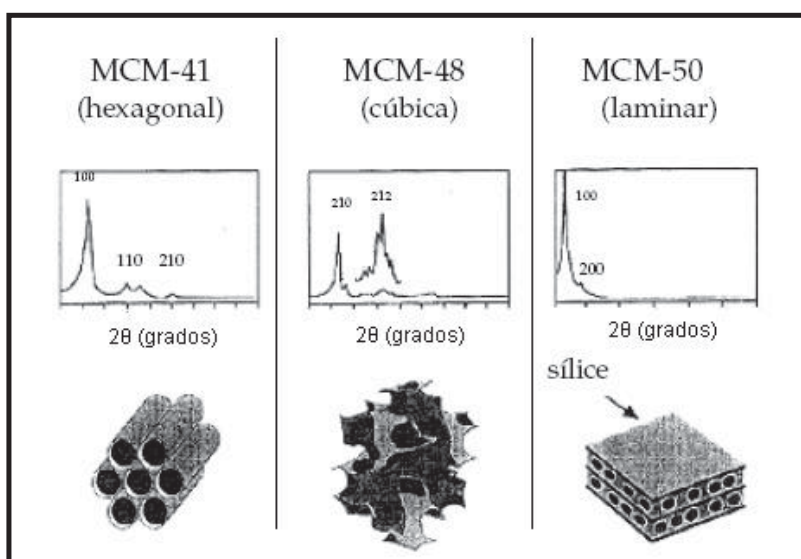


Figura 2.1. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [27].

A continuación, se describe brevemente la síntesis y aplicaciones más importantes de esta nueva familia de materiales M41S, describiendo de forma particular el mecanismo de formación de sílice mesoporosa MCM-41.

2.4.3 MECANISMO DE FORMACIÓN

La síntesis original del MCM-41 se realizó en agua en medio alcalino, utilizando surfactantes que actúan como moldes o agentes directores de la estructura formando un material orgánico-inorgánico ordenado. Al contrario de lo que ocurre en las zeolitas, el surfactante no es sólo un mero molde, sino que es una estructura organizada de un cristal líquido, en el que la organización molecular está dictada por las interacciones electrostáticas entre la parte cargada positivamente del surfactante y las especies silicato cargadas negativamente. El mecanismo del cristal líquido “templante cristal líquido” (LCT por sus siglas en inglés) sugerido por Beck et al. [24] es intuitivo e incluye varios aspectos de otros mecanismos de alcance menos generalizados. El mecanismo LCT incluye básicamente dos caminos: (i) la fase de cristal líquido permanece virtualmente intacta antes de incorporar la disolución de silicato ó, (ii) la adición de silicato produce el ordenamiento de las micelas diluidas ($10^{-2} - 10^{-3}$ mol/L) de surfactante (las especies existentes son micelas esféricas), figura 2.2.

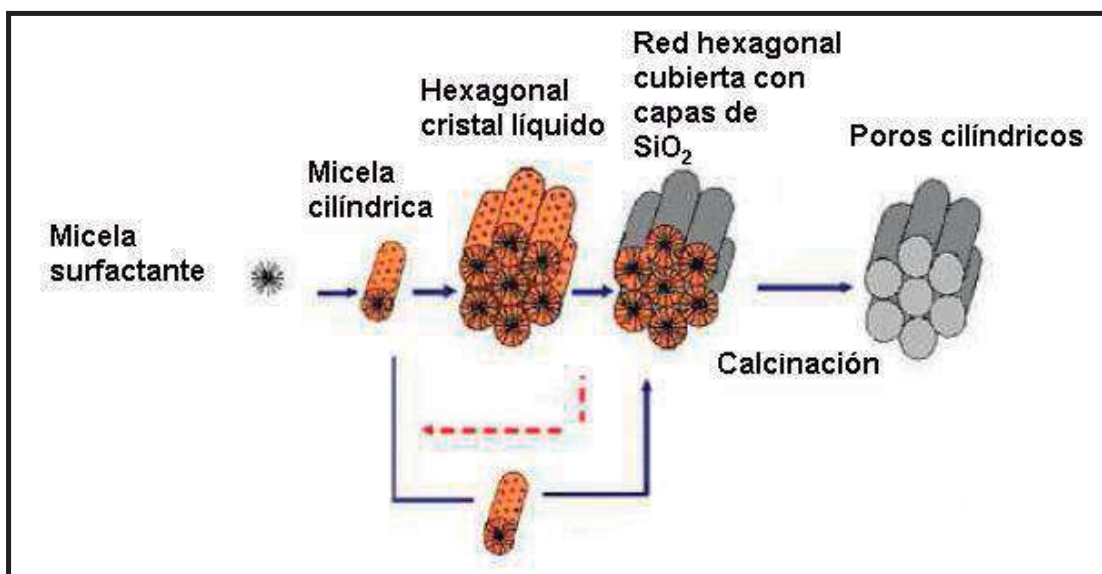


Figura 2.2. Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41 [24].

Las especies silicato en solución acuosa forman una estructura laminar, que se ordenan con plegamiento de las capas de silicato y formando canales hexagonales. El aumento de la concentración de surfactante tiene como consecuencia su organización en cilindros. Las micelas de forma cilíndrica

interaccionan con las especies de silicato, dando lugar a sílice tubular, ordenada alrededor de la superficie externa de las micelas. Estas especies compuestas forman espontáneamente el orden de largo alcance, indicativo del MCM-41. En función de la temperatura, de la naturaleza del surfactante, y de la concentración, estas mesofases presentan fases diferentes, con estructura hexagonal, cúbica o laminar.

Simultáneamente al descubrimiento del MCM-41, se describió un procedimiento de síntesis alternativa de sílice mesoporosa a partir de un silicato laminar, denominado kanemita, constituido por capas simples de tetraedros $[\text{SiO}_4]$. Este material se conoce como FSM-16. Su preparación es similar a la del MCM-41, aunque el mecanismo de formación ampliamente aceptado no es el LCT sino el de plegamiento en capas [26]. Este mecanismo tiene en cuenta la formación de la estructura laminar orgánica-inorgánica mediante intercalación del silicato laminar usando surfactantes. La transformación de la fase hexagonal tiene lugar durante el tratamiento hidrotérmico por condensación de grupos silanol. Independientemente del mecanismo de formación, los sistemas MCM-41 y FSM-16 son similares, aunque muestran un comportamiento ligeramente diferente en cuanto a propiedades de adsorción y estructura superficial [28].

2.4.4 SÍNTESIS ALTERNATIVAS

Además de las síntesis basadas en interacciones de naturaleza iónica, la aproximación del cristal líquido se extendió a otro tipo de interacciones orgánicas-inorgánicas no iónicas. Bajo condiciones neutras se forman mesoestructuras utilizando surfactantes neutros o no iónicos [29]. Puesto que las estructuras de cristal líquido del surfactante funcionan como un molde orgánico, el comportamiento de los sistemas binarios surfactante/agua es la clave de la preparación controlada de mesoestructuras silíceas. La forma preferencial que adoptan las moléculas de surfactantes ensambladas (cúbica, hexagonal y laminar) depende de diferentes parámetros, como son: las características de la cadena del surfactante, del pH de la disolución y de la temperatura de tratamiento entre otros. Las fases hexagonales muestran una distribución hexagonal de los canales unidimensionales (Figura 2.1) donde residen las micelas del surfactante.

La calcinación produce materiales porosos con canales paralelos y unidimensionales (materiales tipo MCM-41), pero también lleva a la condensación adicional en las paredes inorgánicas [30], que poseen un espesor típico de 8 ± 1 Å [31]. Las fases cúbicas poseen una estructura que fue propuesta por Monnier et al. [32] y recientemente, probada en un estudio combinando la técnica de microscopía electrónica con el modelado por Alfredsson y Anderson [33]. Por calcinación, se crean dos sistemas de poro mutuamente entrelazados, pero inconexos (materiales del tipo MCM-48). Los dos sistemas del poro idénticos poseen intersecciones donde tres canales se unen juntos y son así tridimensionales. Los MCM-50 poseen una distribución laminar del surfactante y las capas de sílice. Esta estructura se destruye en la calcinación y no da un compuesto mesoporoso. Desde la síntesis hasta la aplicabilidad potencial de estos materiales en catálisis ha sido revisada por varios autores [34]. Las especies de sílice cargadas negativamente interactúan con cationes del surfactante bajo condiciones hidrotérmicas que forman el compuesto mesoestructurado auto-ensamblado, que después elimina el surfactante, vía calcinación o extracción, dando un material mesoporoso ordenado. La fase MCM-41 consiste, como se ha indicado anteriormente, en canales ordenados hexagonalmente que tienen paredes de sílice amorfa, figura 2.3.

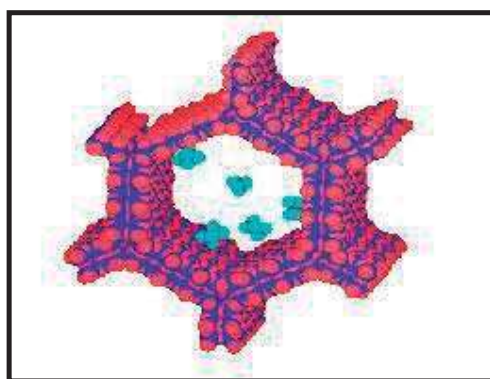


Figura 2.3. Estructura hexagonal de un poro de MCM-41 [30].

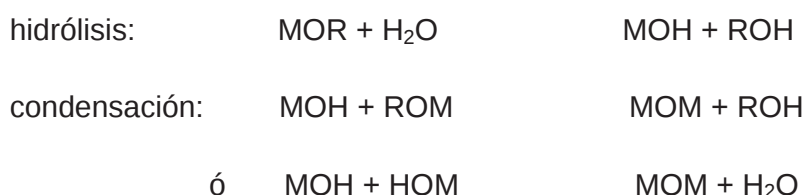
La fórmula de los surfactantes usados para sintetizar los materiales mesoporosos puede representarse por: $(C_nH_{2n+1}) (CH_3)_3N^+X^-$, donde n es normalmente mayor que 10, y $X = Cl, Br$ u OH . Uno de los aspectos más

importantes en la variación del tamaño de la cadena del surfactante (valor de n) es la posibilidad de ajustar la anchura del poro [35,36]. El bromuro de hexadecil-trimetilamonio se usa a menudo para la síntesis de mesofases MCM-41 y MCM-48. El proceso del auto-ensamblaje normalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 120°C, aunque también se han realizado síntesis a temperatura más alta y a temperatura ambiente. Las condiciones del pH pueden variar de ácido [37] a neutro [38] y básico [39].

2.5 PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel es una síntesis química de óxidos, que incluye, por lo general alcóxidos hidrolizables que experimentan una transición de sol a gel. Los procesos sol-gel han sido utilizados para preparar polvos cerámicos. Utilizando un alcóxido ($M(OR)_n$) como un precursor, donde M es el metal y OR es el grupo alquil. Las soluciones y soles multicomponentes pueden ser preparados por mezclado de precursores apropiados de varios óxidos, sin embargo, surgen problemas debido a que se hidrolizan diferente, cuando estos se encuentran en diferentes composiciones y esto puede crear no homogeneidad [40].

En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide, consiste de un metal o elemento metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos son comúnmente utilizados, porque reaccionan con facilidad con el agua. Un alcoxi es un ligando formado por la eliminación de un protón del hidróxilo o un alcohol como por ejemplo en metoxi ($-OCH_3$). La transición de sol a gel produce un sistema que consiste en un esqueleto oxidado y una fase solvente en los poros. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un sol es una solución de varios reactantes que experimentan reacciones de hidrólisis y condensación. El peso molecular de las especies oxidadas continuamente crece y estas especies pueden llegar a unirse en una red tridimensional [41,42]. La química sol-gel puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones,



La hidrólisis ocurre al reaccionar el alcóxido metálico (M-OR) con el agua, en la cual un ion hidróxilo ataca el átomo de metal formando un hidroximetalo (M-OH). Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente para que se lleve a cabo la reacción, la hidrólisis puede completarse, es decir, todos los grupos OR son remplazados por OH [41,42].

La reacción de condensación ocurre cuando se combinan dos hidróxidos metálicos para dar una especie de óxido metálico (M-O-M). La reacción libera una molécula de agua. Esta reacción puede continuar para construir moléculas más grandes por el proceso de polimerización [41,42]. El punto de gelación, ocurre cuando la mezcla forma una sustancia rígida llamada alcogel (gel mojado), éste consiste de dos partes, una parte sólida y una parte líquida. La parte sólida es formada por la cadena tridimensional de partículas oxidadas enlazadas. La parte líquida que es el solvente original del sol, ocupa el espacio libre que rodea la parte sólida. Estas dos partes, la sólida y la líquida ocupan el mismo volumen aparente [41,42].

La fase solvente puede ser removida y de acuerdo al secado, puede obtenerse un aerogel o xerogel, en la mayoría de los casos. Aerogel: resulta cuando el secado se realiza en un autoclave y el fluido es removido por evaporación a condiciones supercríticas. Xerogel: estos resultan de la evaporación natural del solvente y del agua. Los xerogeles pueden conservar su forma original, pero frecuentemente se colapsan. Las condiciones usadas para el secado de xerogeles son controladas, es decir, el secado es lento para permitir que el gel llegue a ser más fuerte por polimerización [40,41].

Las ventajas de los procesos sol-gel en general son: alta pureza, homogeneidad, producción de materiales a baja temperatura y pureza en los productos obtenidos. La única desventaja son los costos de la materia prima [40].

2.6 FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS COMO PELÍCULAS

Los fotocatalizadores en polvo suspendidos en el medio a descontaminar sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas. Su uso requiere además la necesaria incorporación de una etapa de

separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas. Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato fijo [43,44]. Los métodos de depósito se pueden dividir en dos grupos: los que parten de una fase líquida y los que parten de gas o vapor.

2.6.1 MÉTODOS DE DEPÓSITO QUE UTILIZAN SUSPENSIONES EN FASE LÍQUIDA.

Se ha llegado a depositar películas basadas en nanopartículas de TiO_2 con incrementos en áreas superficiales de ~300 veces en películas de 3 μm [45] y un factor de rugosidad de hasta 1.100 para el caso de películas de entre 7 y 12 μm de espesor [46]. Los métodos usuales de fijación son por inmersión y sus variantes.

Inmersión

Se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada.

Una variante del método por inmersión consiste en colocar un exceso de la solución a depositar sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; se aplica una velocidad angular al sustrato y el líquido fluye radialmente hacia fuera. Luego, el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que la película se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad.

2.6.2 MÉTODOS DE DEPÓSITO QUE UTILIZAN FASE GASEOSA O VAPOR

Se pueden citar: evaporación, bombardeo, depósito químico por vapor y rociado pirolítico. Los depósitos por evaporación y bombardeo se realizan evaporando un blanco metálico el cual se va a oxidar en una atmósfera de oxígeno o evaporando directamente los semiconductores, para lo cual se necesitan evaporadores de alta energía como por ejemplo láseres pulsantes de CO_2 , haces de electrones, etc. El control estequiométrico de las películas en estos métodos es reducido, pero sus propiedades mecánicas son buenas.

Bombardeo

En depósitos por bombardeo, se tiene una cámara con dos electrodos, sometida a presiones menores a 10^{-5} Torr (760 Torr = 0,1 MPa). En el blanco se encuentra el material a depositar mantenido a un potencial negativo de algunos kV, mientras que de cara a él se encuentra el sustrato, que puede ser conectado eléctricamente a tierra o a un potencial determinado y calentado o enfriado según sea el caso. En estas circunstancias, se introduce un gas noble en la cámara, usualmente argón a unos mTorr de presión. Por efectos del alto potencial aplicado, los átomos del blanco al llegar al sustrato formarán la película, mientras que los electrones ionizarán el argón hasta el punto que se obtenga una descarga plasmática autosostenida.

Depósito químico por vapor

En los procesos de depósito químico por vapor, los constituyentes en fase gaseosa o vapor reaccionan para formar una película sólida en la superficie del sustrato, el cual se encuentra a una temperatura elevada. El proceso se caracteriza por difusión, adsorción y reacción química de los reactantes en la superficie, seguidos por desorción y difusión de los productos de la superficie. Esta técnica puede llevarse a cabo a presión atmosférica o en vacío.

Depósito por rociado pirolítico

El depósito por rociado pirolítico, una variante del depósito químico por vapor, se realiza a presión atmosférica. En este caso el pulverizador pirolítico recibe por un ramal una presión de aire de aproximadamente 30 lb/pulg², y por el otro, una solución coloidal del semiconductor o del precursor a depositar. La interacción del flujo de gas con la solución dará lugar por efecto Venturi a que se forme una nube la cual asciende y al llegar al sustrato, que se encuentra a una temperatura elevada, evaporará su solvente formando así la película. Con el objetivo de asegurar la homogeneidad de la película, la tobera por donde sale la nube de gas se mueve paralelamente al sustrato [47,48].

2.7 CATÁLISIS

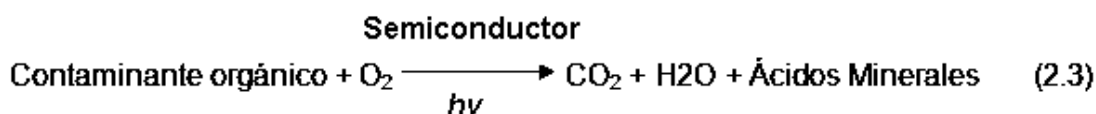
La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción [49]. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación, mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación, mediante diversos métodos de oxidación que pueden utilizar el catalizador en estado sólido con este fin. La fotocatálisis heterogénea, y otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes. La fotocatálisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. La tabla 2.1 contiene una lista de contaminantes orgánicos acuosos que se pueden degradar por fotocatálisis heterogénea.

Tabla 2.1. Lista de contaminantes orgánicos acuosos que se pueden degradar por fotocatálisis heterogénea [49].

Clase de compuestos orgánicos	Ejemplos
Alcanos y alquenos	Isobutano, pentano, heptano, parafinas, propeno, ciclohexeno, etc.
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol y glucosa.
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno y 1,1,2-tricloroetileno.
Aromáticos	Benceno y naftaleno.
Haloaromáticos	Clorobenceno y 1,2-diclorobenceno.
Nitroaloaromáticos	Dicloronitrobenceno.
Amidas	Benzamida.
Herbicidas y plaguicidas	Atrazina, prometrón, propetrina, etc.
Organofosforados	DDT, paratión, lindano, fenitrotión, etc.
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo, etc.

2.8 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando se habla de fotocátalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocátalisis, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador. En este caso se habla de fotocátalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocátalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente [49]:



Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases [49].

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas del semiconductor, ecuación 2.4. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia. La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la figura 2.4.

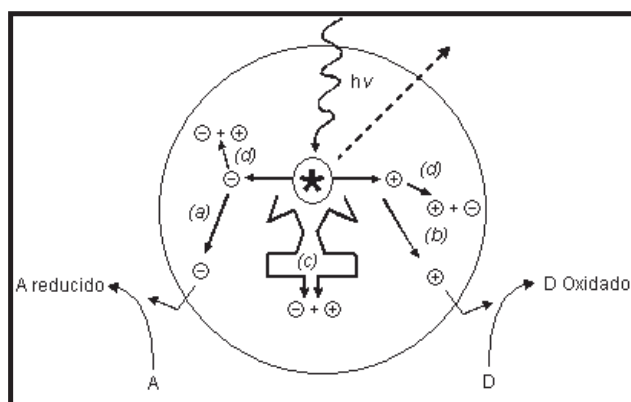


Figura 2.4. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor [49].

Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+ , e^-). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas [49].

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocátalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D

genera un catión radical $D^{\circ+}$. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa [49].

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH^- dando lugar a la formación del radical $OH^{\bullet}$ (ecuación 2.5), que posteriormente oxidará al contaminante.



Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios (ecuación 2.6), aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso, ecuación 2.7.



Si las aguas contienen iones, tales como los metálicos nobles o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor, ecuación 2.8.



Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesaria la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora. Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo

parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$) [50].

2.9 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS

2.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones. Estos pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son cuantificados por un detector. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales reales de la superficie del objeto [51].

2.9.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

La IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET [52]:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.9)$$

donde:

P = presión parcial del gas que se adsorbe,

P_0 = presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción,

V_m = volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa,

C = constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato

V = volumen de gas adsorbido a la presión P cuando se ha formado una monocapa.

La ecuación de la isoterma de BET, es una generalización de la ecuación de la isoterma de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapa. Al igual que para la derivación de Langmuir se considera que el sistema esta en equilibrio.

2.9.3 ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO (IR)

El método de espectroscopia de IR se basa en el estudio de los espectros de vibración y rotación de las moléculas. Toda molécula desde el punto de vista energético, representa un sistema electromagnético. La energía de la molécula (ión, red cristalina) se puede representar en forma de tres componentes aditivos relacionados: 1) con el movimiento de los electrones, 2) con las vibraciones de los átomos que forman la molécula, 3) con la rotación de la molécula, como un todo:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.10)$$

Esta división aproximada se basa en la diferencia de las velocidades del movimiento. Así, por ejemplo, la velocidad del movimiento de los electrones es mucho mayor que la velocidad del movimiento vibratorio y corresponde a una energía de 1-10 eV. La energía de las vibraciones corresponde a 0.1-1 eV. A cada tipo de energía interna de la molécula le corresponde una región espectral. A la energía de los electrones (E_{el}), es decir, a la región de los saltos electrónicos le corresponde la región ultravioleta y de la luz visible. Esta es la región de los espectros de emisión y de los espectros de absorción y reflexión de la luz visible y ultravioleta.

Las energías de vibración ($E_{vib.}$) y de rotación ($E_{rot.}$) de las moléculas corresponden a la región infrarroja del espectro con una longitud de onda desde 0.75 hasta 1000 micrones (es decir $1/\lambda = 14000-10 \text{ cm}^{-1}$) y ocupa la región espectral entre la luz visible (0.4-0.75 μm) y las ondas de radio ($\lambda > 1 \text{ cm}$). La longitud de onda es el camino recorrido por la onda durante un período. La velocidad de propagación de la luz, de los rayos IR y de otros rayos es $C = 300000 \text{ km/seg}$. La longitud de onda del espectro vibratorio, λ_v , se mide en micras

o micrones ($1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$). La frecuencia de vibración $\nu = c/\lambda$ es muy grande y por eso, en la práctica es más cómodo utilizar los llamados números de onda ($\nu' = 1/\lambda$) que determinan la cantidad de longitudes de onda por centímetro. La relación empírica entre λ y ν es igual a: $\nu \text{ cm}^{-1} = 10^4/\lambda \mu\text{m}$ ($E \text{ eV} = 1.234/\lambda \mu\text{m}$). Por ejemplo, a la longitud de onda de $1 \mu\text{m}$ le corresponde un número de onda $\nu = 10\,000 \text{ cm}^{-1}$.

La región infrarroja se divide en tres zonas: infrarroja cercana (IRC: $13333\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ o $0.8\text{--}2.5 \mu\text{m}$), infrarroja mediana (IRM: $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ o $2.5\text{--}25 \mu\text{m}$) e infrarroja lejana (IRL: $400\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ o $25\text{--}1000 \mu\text{m}$). Actualmente en el análisis IR de los minerales se utilizan generalmente las radiaciones en la región mediana desde 2.5 hasta 25 micrones ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$).

2.9.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino se puso de manifiesto en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en 1916. Hoy en día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X en la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina [54]. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rejilla de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

3. DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1 MATERIALES

Las sales precursoras utilizadas son el butóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%), el tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%), como surfactante el tween 20 (polioxietileno sorbitol ester, Fluka) y agua desionizada.

3.2 SÍNTESIS DE LOS POLVOS MESOPOROSOS

Se preparó una solución acuosa de tween 20 disolviendo 3 gr en 27 ml de agua. Esta solución se mezcló con el butóxido de titanio (para preparar los geles de titania) y con la mezcla de los butóxidos de titanio y aluminio (para preparar los geles de titania-10alúmina). La suspensión obtenida se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 20 minutos, transcurrido ese tiempo se somete a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 80°C durante 24 horas. El sol obtenido se deja secando a 100°C por 24 hrs. Una vez formados los geles se dividen en tres partes, de las cuales, una se caracteriza por IR, otra se utiliza para recubrir la malla y la última se somete a un tratamiento térmico a 500°C. Los polvos obtenidos después del tratamiento térmico se caracterizaron por MEB, BET, BJH, IR, DRX, y se les hizo la prueba de actividad fotocatalítica, figura 3.1.

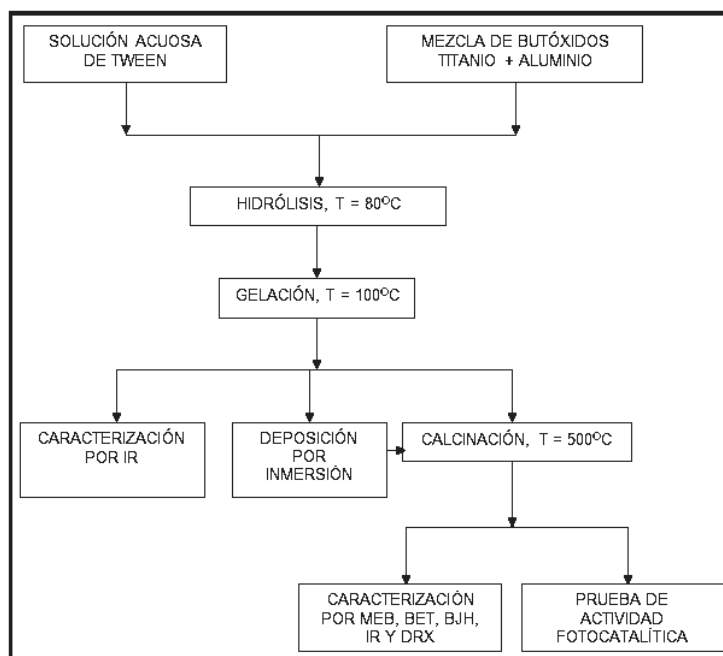


Figura 3.1. Diagrama del proceso.

3.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La deposición de los geles de TiO_2 y del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$ (concentración de 90/10: $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), se efectuó sobre sustratos de acero inoxidable (mallas de 1 cm^2), a los cuales se les realizó una limpieza previa con acetona. A continuación la malla de acero inoxidable se recubre por medio de la técnica de inmersión durante 5 minutos previa obtención de los geles. Una vez recubiertas las mallas, se extraen y se someten a un tratamiento térmico a 500°C .

3.4 CALCINACIÓN A 500°C

El calcinado de los geles formados y de las mallas recubiertas con los mismos, se realizó en una mufla con la siguiente programación:

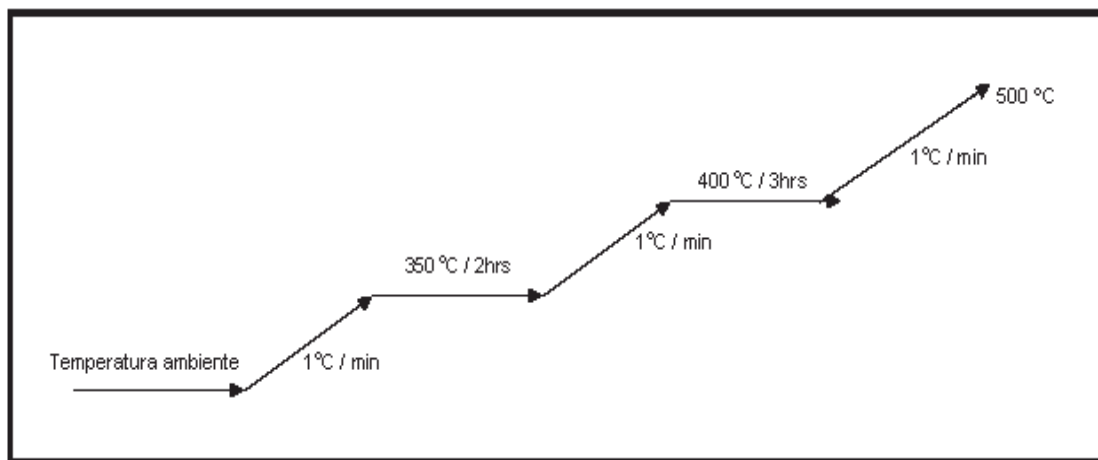


Figura 3.2. Rampas de calentamiento.

3.5 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina se realizó mediante las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido, área superficial específica, diámetro de poro, espectrometría de infrarrojo y difracción de rayos X.

3.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La caracterización de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina mediante MEB, se realizó utilizando el equipo JEOL JSM 6400 (figura 3.3).

Las muestras calcinadas se prepararon para caracterizarlas en el microscopio de la siguiente manera: se molieron y se montaron en soportes, usando para ello cinta de carbón con caras adheribles. Posteriormente se recubrieron a vacío con cobre empleando un metalizador Balzers SCD 004. Finalmente, las muestras quedaron listas para colocarlas dentro del microscopio electrónico de barrido para realizar el análisis.



Figura 3.3. Equipo para microscopia electrónica de barrido JEOL JSM 6400. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

3.5.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El área superficial de los polvos cerámicos mesoporosos fue determinada haciendo uso del equipo QUANTASORB Jr (figura 3.4).

Las muestras ya calcinadas y molidas se prepararon para caracterizarlas en este equipo de la siguiente manera: El portamuestras se pesó vacío, después la muestra se colocó en el y se puso en el equipo para desgasificarla y retirarle humedad. La desgasificación de la muestra se realizó con gas nitrógeno y helio, además se colocó una manta de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 100°C, permaneciendo a esta temperatura durante 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, la muestra se retiró del equipo y se pesó (0.1 g de muestra). Después, el portamuestras con la muestra se colocó en la entrada de adsorción y desorción del equipo, posteriormente se procedió a medir los parámetros de adsorción, desorción y volumen de calibración. El equipo utiliza la técnica que

consiste en adsorber un componente de una mezcla de adsorbato y un gas transportador inerte. El proceso de adsorción y desorción se monitorea mediante la medición del cambio en la conductividad térmica de la mezcla de gases (27).

La adsorción comienza sumergiendo el portamuestras en el nitrógeno líquido, que actúa como refrigerante cuando el adsorbato es gas nitrógeno y el gas transportador es helio. Después de que el equipo ha terminado de medir la adsorción, tiene lugar la desorción y ésta comienza cuando es retirado el portamuestras del refrigerante (nitrógeno líquido), calentando el portamuestras con agua para aumentar la temperatura más rápidamente, registrando la lectura de desorción. Después se procede a inyectar un volumen necesario de adsorbato (gas nitrógeno), con el fin de calibrar la señal de desorción dentro de un rango de error de $\pm 15\%$ a partir del volumen de calibración, esto se hace por prueba y error. Los valores resultantes de adsorción, desorción y volumen de calibración se procesaron en un programa del equipo.



Figura 3.4. Equipo para determinación de área superficial QUANTASORB Jr. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

3.5.3 ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO

La caracterización de los polvos cerámicos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina mediante espectrometría de infrarrojo, se realizó utilizando el equipo BRUKER TENSOR 27 (figura 3.5).

Las muestras ya calcinadas y molidas se prepararon para caracterizarlas en este equipo de la siguiente manera: se mezcló 0.003 g de la muestra con 0.3 g de bromuro de potasio, para posteriormente ser compactado en forma de pastilla mediante prensado. El prensado es efectuado mediante la colocación de los polvos dentro de un molde y aplicando presión para llevar a cabo la compactación. Finalmente, las muestras en forma de pastilla se colocaron dentro del portamuestras del equipo y se procedió a realizar el análisis. Otras muestras que se analizaron sin calcinar (el gel), no requirieron preparación previa, sino que el gel es colocado directamente en el portamuestras del equipo que va a realizar el análisis. Los archivos obtenidos fueron convertidos a un formato DAT y así, hacer uso del software Origin 6.0 para obtener el gráfico de los resultados.



Figura 3.5. Equipo para espectrometría de infrarrojo BRUKER TENSOR 27. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

3.5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El estudio de caracterización de fases de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina se realizó por medio del difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 (figura 3.6), con cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), filtro de níquel, operado a un voltaje de 30 KV y 20 mA de corriente, con un paso de $2^\circ\theta/\text{min}$. La muestra fue colocada en el portamuestras en forma de polvo muy fino. Además, para el análisis de resultados, se utilizó el software DIFRACT/AT. Sin embargo, los archivos obtenidos fueron convertidos a un formato DAT y así, hacer uso del software Origin 6.0 para obtener el gráfico de los resultados.



Figura 3.6. Equipo para difracción de rayos X SIEMENS D5000. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

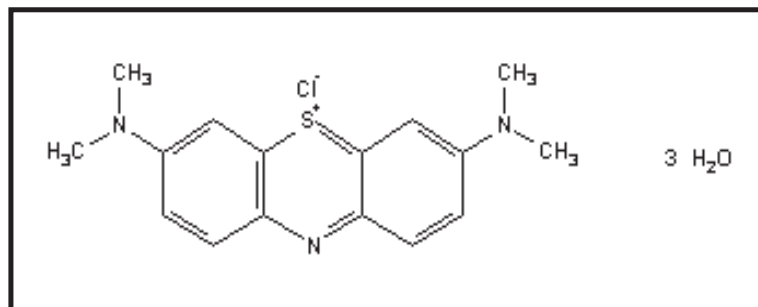
3.6 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina en la degradación de azul de metileno.

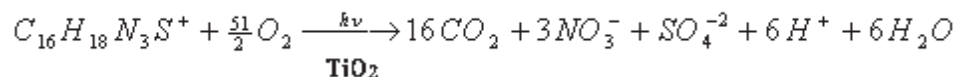
3.6.1 DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO

La fórmula del azul de metileno es: $C_{16}H_{18}ClN_3S \times H_2O$ $x = (2,3)$

Siendo su fórmula desarrollada la siguiente:



Ahora, de acuerdo con la reacción global de la fotocatalisis heterogénea, la degradación del colorante azul de metileno esta dada por [28]:



Para llevar a cabo la degradación de azul de metileno, se construyó un sistema de reacción (simulación de un reactor batch), el cual consta básicamente de un sistema de agitación y una lámpara de luz ultravioleta (figura 3.7). La reacción se efectuó a temperatura ambiente, preparándose una solución acuosa de azul de metileno de concentración 10 mg/L. La cantidad utilizada de fotocatalizador fue de 0.1 g por cada 100 ml de solución. Primeramente la solución se agitó durante 30 min sin el uso de la luz UV. Después, la solución fue irradiada con la luz UV y se inicio la alimentación de aire comprimido al sistema de reacción. Se tomaron alícuotas de 5 ml cada una durante la reacción, las cuales fueron analizadas mediante el espectrofotómetro UV-Visible CARY 50.

Para la realización de la prueba de actividad fotocatalítica fue necesario tomar en cuenta los siguientes datos: brecha de energía para la anatasa es igual a 3.2 eV y en lo relativo a la energía de fotoexcitación, es necesario suministrar un flujo de electrones alto, lo cual se logra a una longitud de onda menor que 390 nm de la región ultravioleta [56]; la mayor absorbancia para el azul de metileno está en la región visible. Además se preparó una curva de calibración, la cual se utilizó para hacer el seguimiento de la reacción.

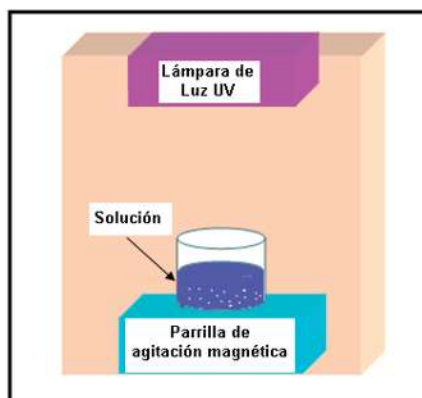


Figura 3.7. Sistema de reacción utilizado para la prueba de actividad fotocatalítica [56].

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los polvos mesoporosos de titania, del sistema mixto titania-10alúmina y de la malla recubierta. Así como también, los resultados obtenidos en la prueba de actividad fotocatalítica de los polvos mesoporosos en la degradación de azul de metileno.

4.1 MORFOLOGÍA

La microscopia electrónica de barrido se utilizó con la finalidad de conocer la morfología, tamaño y distribución de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina, así como también conocer la morfología de la malla de acero inoxidable antes y después de ser recubierta con estos polvos. En las micrografías de la figura 4.1 se observan poros ordenados, formados por la descomposición de las micelas del surfactante y formados por partículas submicrónicas esféricas.

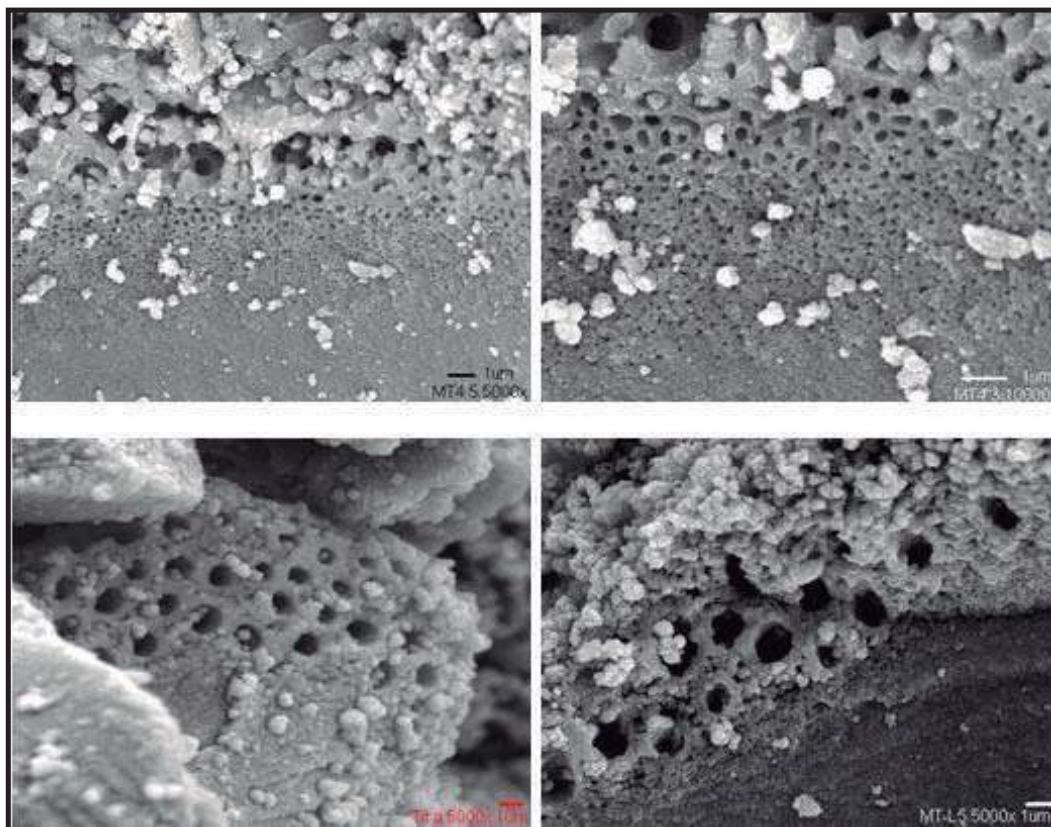


Figura 4.1. Micrografías de los polvosmesoporosos de titania.

En la figura 4.2 se observa el microanálisis de los polvos mesoporosos de titania, donde se presentan los picos correspondientes a los elementos Ti y O de la titania y las señales del Cu (material que se utiliza para la conducción de los electrones) y del C (utilizado en el adhesivo con que se sujetan los polvos).

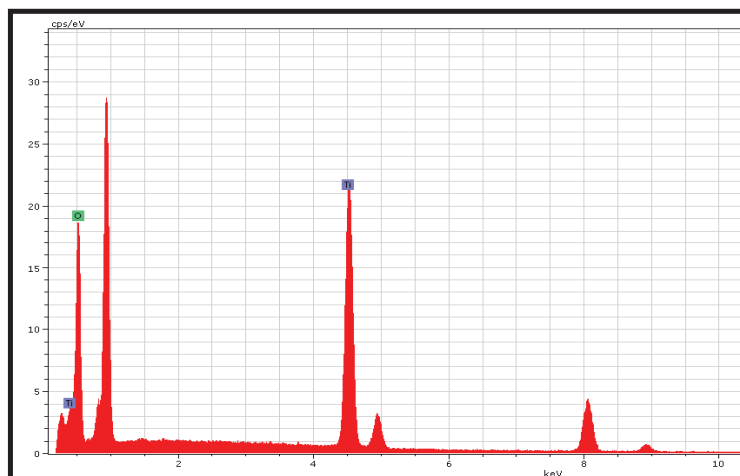


Figura 4.2. Espectro del análisis de energía dispersiva de los polvos de titania.

En la figura 4.3 se presenta el mapeo (un barrido punto por punto) de los polvos mesoporosos de titania, donde se observa una distribución homogénea entre los dos elementos Ti y O. Las micrografías G y SE corresponde a la morfología y las micrografías Ti y O corresponden a una imagen de la distribución de los siguientes elementos: titanio y oxígeno respectivamente.

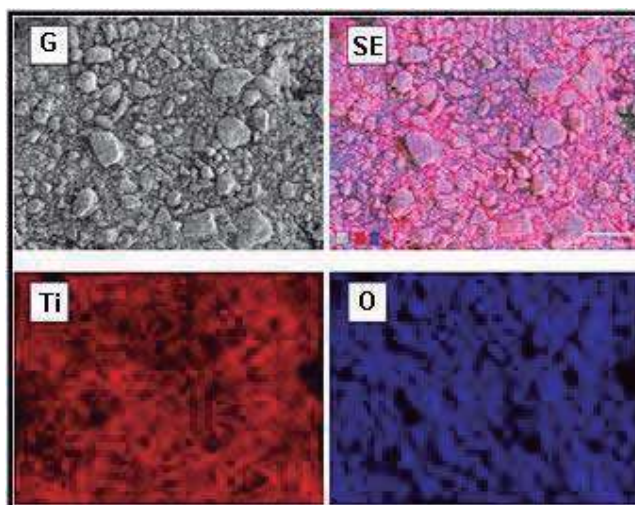


Figura 4.3. Mapeo de los polvos mesoporosos de titania.

En la figura 4.4 se observa el microanálisis de los polvos mesoporosos del sistema mixto titania-10alúmina, donde se presentan los picos correspondientes a los elementos Ti, O y Al del sistema cerámico mixto, y las señales del Cu y C.

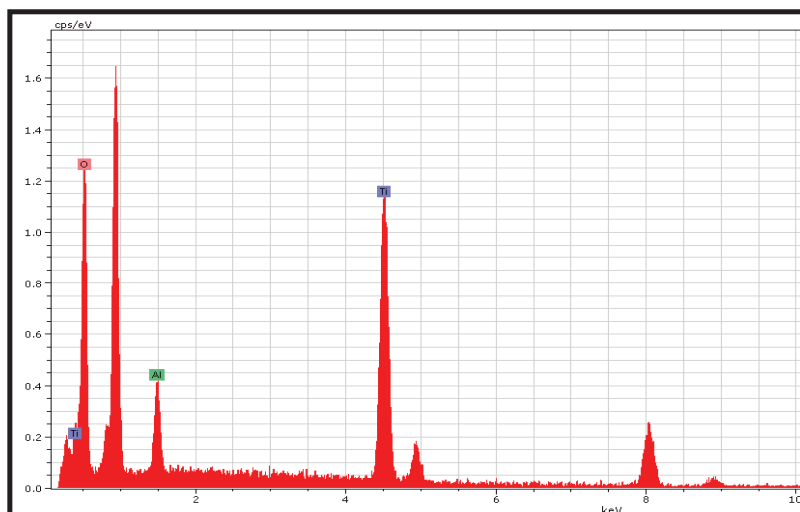


Figura 4.4. Espectro del análisis de energía dispersiva de los polvos de titania-10alúmina.

En la figura 4.5 se presenta el mapeo de los polvos mesoporosos del sistema mixto titania-10alúmina, donde se observa una distribución homogénea del aluminio, titanio y oxígeno. La micrografía SE corresponde a la morfología y las micrografías O, Ti y Al corresponden a una imagen de la distribución de los citados elementos.

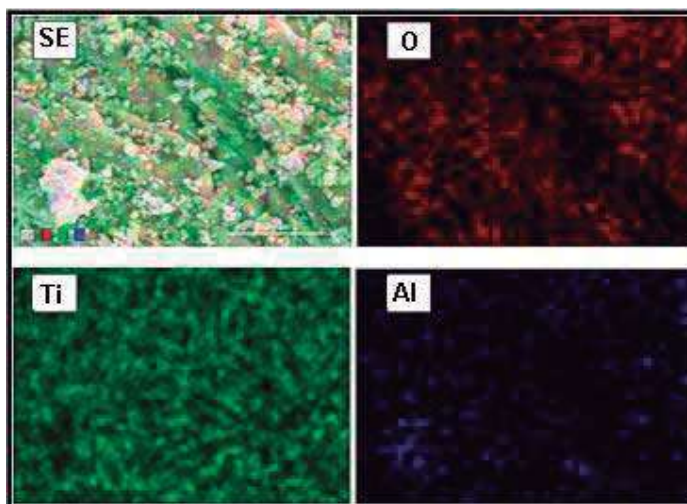


Figura 4.5. Mapeo de los polvos mesoporosos de titania-10alúmina.

En la figura 4.6 se presenta el sustrato (malla), a diferentes ampliaciones a) 40X y b) 300X.

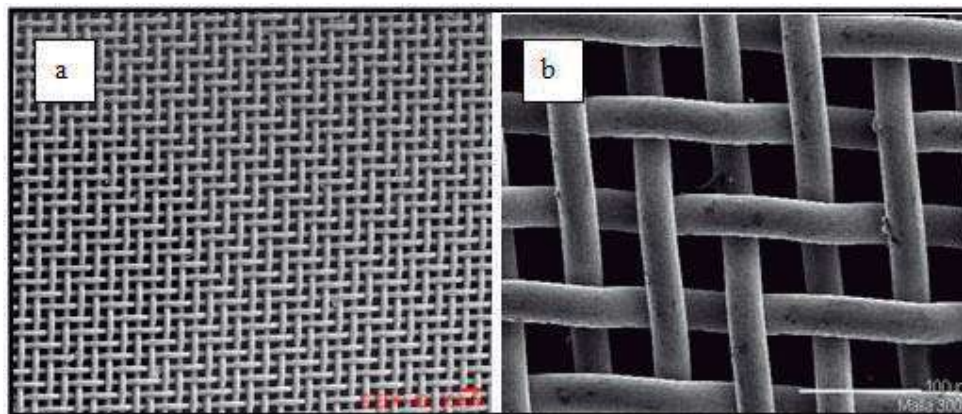


Figura 4.6. Micrografías de la malla de acero inoxidable sin recubrir.

En la figura 4.7 se presentan las micrografías con la morfología de los polvos de titania depositados sobre la malla de acero inoxidable, a) se observa que en algunas zonas los polvos no solo se encuentran sobre el alambre que forma la malla, sino que se logra casi cerrar la malla con los polvos, b) en un acercamiento se observa que los polvos muestran una porosidad con orden, formada por la descomposición de las micelas del surfactante.

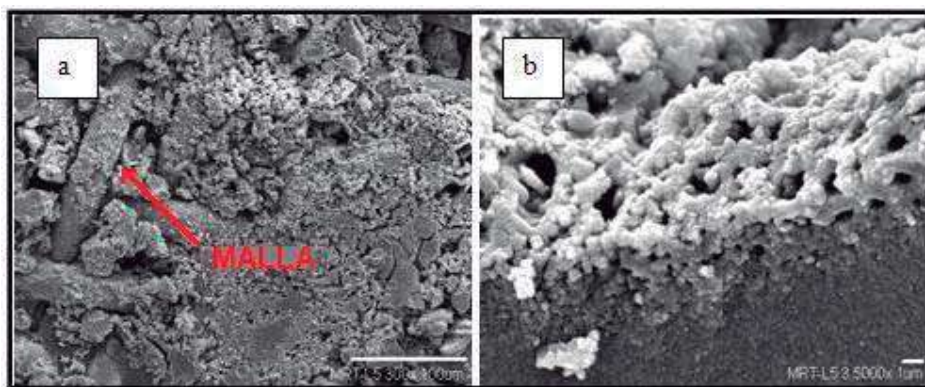


Figura 4.7. a) Micrografía a 300X de la malla recubierta con polvos de titania y b) Una ampliación a 35000X de los polvos de titania depositados sobre la malla.

En la figura 4.8 se presentan las micrografías con la morfología de los polvos de titania-10alúmina depositados sobre la malla de acero inoxidable, a) se observan los huecos de la malla y algunas zonas donde los huecos están unidos

con una pared de material cerámico consolidado, así como aglomerados de polvos de titania-10alúmina sobre la superficie y el alambre de la malla se ve recubierto por los polvos que tienen una morfología similar a la de los polvos de titania porosa, b) en un acercamiento se observa que la morfología de los polvos de titania-10alúmina presenta largos canales ordenados formados por esferas micrométricas.

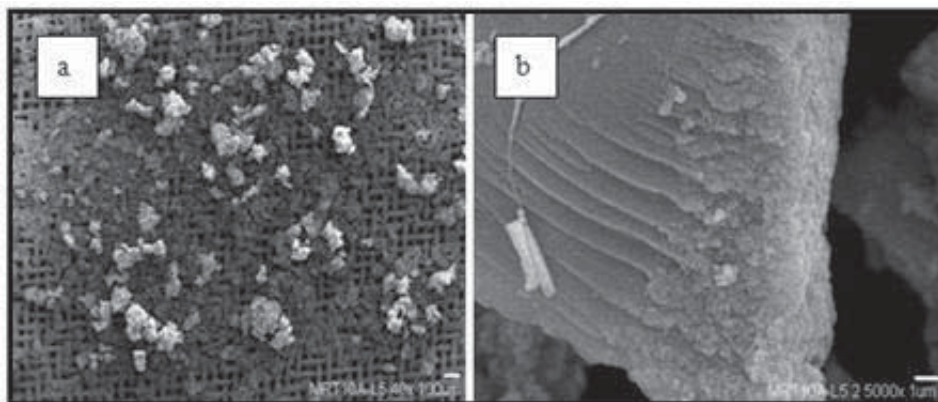


Figura 4.8. a) Micrografía a 40X de la malla recubierta con polvos de titania-10alúmina y b) Una ampliación a 25000X de los polvos de titania-10alúmina depositados sobre la malla.

En la figura 4.9 se observa el microanálisis de la malla recubierta con los polvos mesoporosos de titania-10alúmina, donde se presentan los picos correspondientes a los elementos Ti, O, Al (que corresponden a los polvos), Fe, Cr, Si (que corresponden a la malla), las señales del Cu y del C.

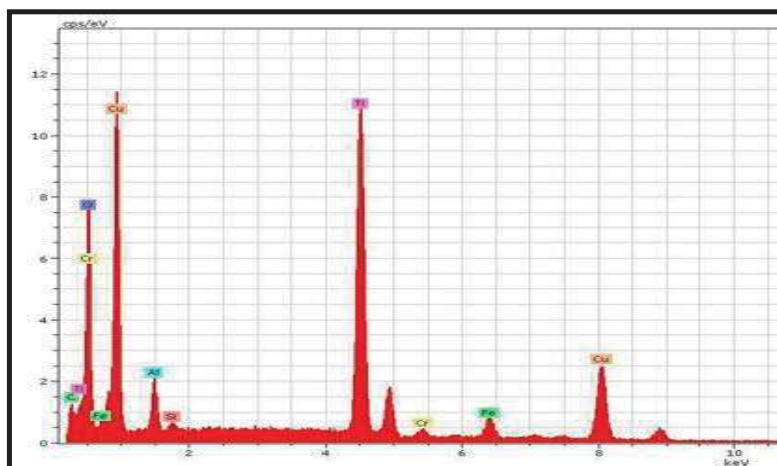


Figura 4.9. Espectro del análisis de energía dispersiva de la malla recubierta con polvos de titania-10alúmina.

4.2 RESULTADOS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DIÁMETRO DE PORO

Los resultados del área superficial específica de los polvos mesoporosos de titania y del sistema mixto titania-10alúmina se muestran en las tablas 4.1 y 4.2 respectivamente, estos valores se obtuvieron vía adsorción de N_2 utilizando el equipo QUANTASORB Jr. Se observa un fuerte incremento en el área superficial al adicionar alúmina a la titania debido a las propiedades texturales de la alúmina.

Tabla 4.1. Polvos de titania.

Muestra	Área superficial específica, (m ² /g)
M-1	147.794
M-2	159.471
M-3	162.114
M-4	141.867
M-5	89.378
M-6	164.151

Tabla 4.2. Polvos de titania-10alúmina.

Muestra	Área superficial específica, (m ² /g)
M-1	285.239
M-2	202.216
M-3	310.326
M-4	303.325
M-5	237.773
M-6	282.039

Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante la fisisorción de nitrógeno. La isoterma de adsorción representada en la figura 4.10, muestra una isoterma de tipo IV atribuida a materiales mesoporosos.

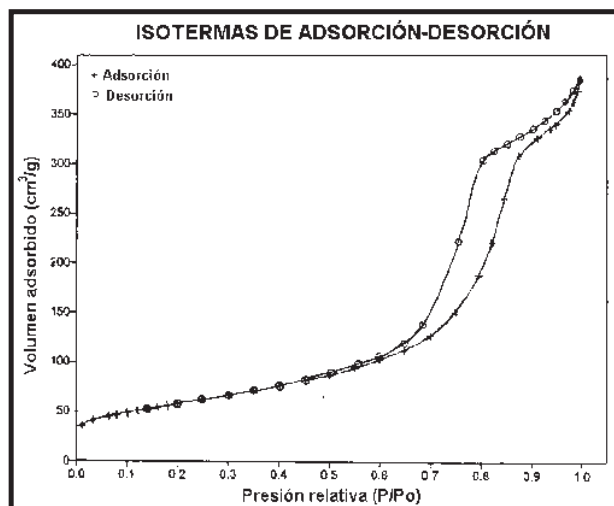


Figura 4.10. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Con el método BJH, se determinó una distribución porosa monomodal (Figura 4.11), con un intervalo de diámetro amplio, encontrándose la mayor distribución porosa entre 20 y 200 Å y con un máximo en 135 Å; los valores del máximo indican la presencia de material mesoporoso.

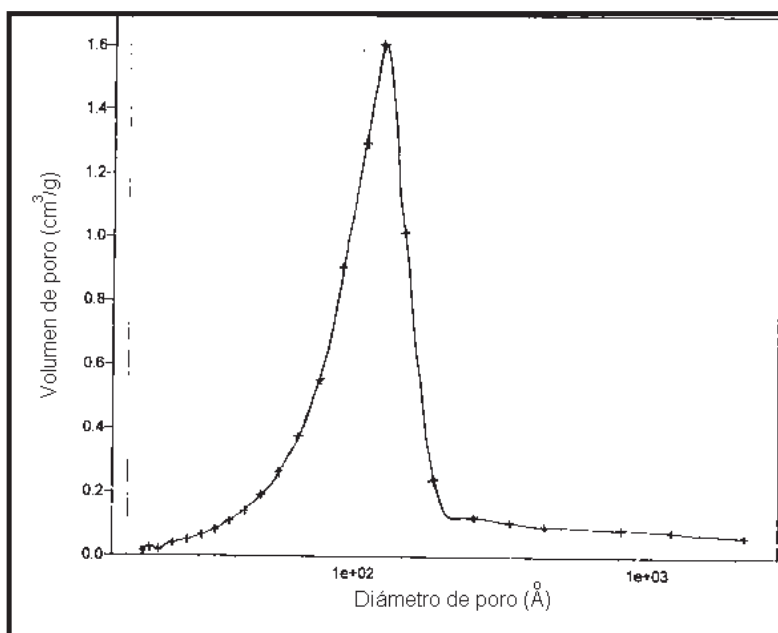


Figura 4.11. Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.

4.3 RESULTADOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante espectrometría de infrarrojo, la cual se les realizó a las muestras de titania y de titania-10alúmina antes y después de ser calcinadas. En la figura 4.12 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras sin calcar, donde a) espectro de los geles de titania y b) espectro de los geles del sistema mixto titania-10alúmina. Las bandas localizadas en 2900 corresponden a las vibraciones del enlace del grupo metilo que pertenece a la sal precursora y al surfactante. Los enlaces metálicos se encuentran cerca de la banda de 1100.

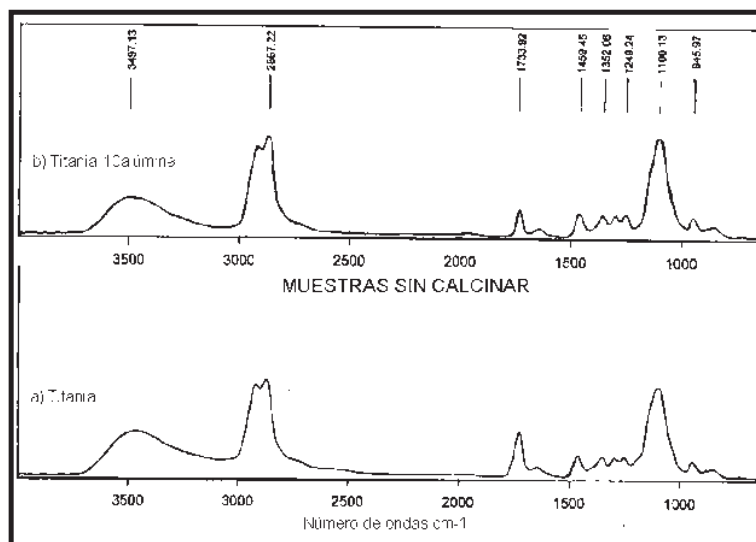


Figura 4.12. Espectros de infrarrojo para las muestras sin calcinar.

En la figura 4.13 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras calcinadas, donde a) espectro de los polvos mesoporosos de titania y b) espectro de los polvos mesoporosos del sistema mixto titania-10alúmina. En las muestras calcinadas ya desaparecieron las bandas localizadas en 2900 que corresponden a las vibraciones del enlace del grupo metilo. La banda del enlace Ti-O se encuentra en 1100 y la banda de absorción del enlace Al-O se encuentra cerca de 462.

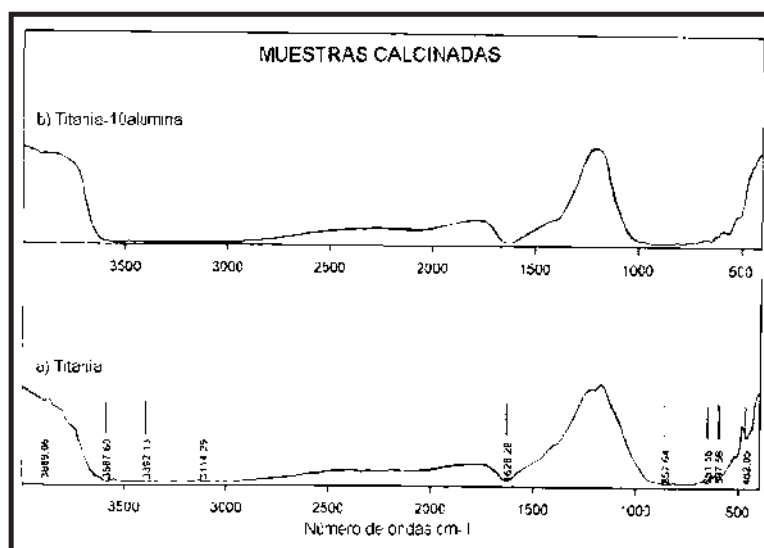


Figura 4.13. Espectros de infrarrojo para las muestras calcinadas a 500°C.

4.4 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización mediante difracción de rayos X se realizó para de esta manera saber si las muestras presentan la fase anatasa, la cual es la fase más activa del TiO_2 en el proceso de degradación de los compuestos orgánicos. Para la interpretación de los resultados obtenidos una ayuda muy importante es la utilización de las tarjetas de difracción en las cuales se encuentra el valor del ángulo 2θ de los picos más representativos en los difractogramas, la tarjeta correspondiente a la titania se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Tarjeta de difracción 21-1272 del dióxido de titanio (fase anatasa) [56].

2θ	h	k	l
25.2825	1	0	1
36.9487	1	0	3
37.8030	0	0	4
38.5779	1	1	2
48.0522	2	0	0
53.8937	1	0	5
55.0642	2	1	1
62.1235	2	1	3
62.6930	2	0	4
68.7652	1	1	6
70.3139	2	2	0

En la figura 4.14 se muestran los patrones de difracción de a) polvos mesoporosos de titania y b) polvos mesoporosos del sistema mixto titania-10alúmina, en los cuales se puede observar que se encuentra presenta la fase anatasa, cuyos picos característicos se encuentran indexados.

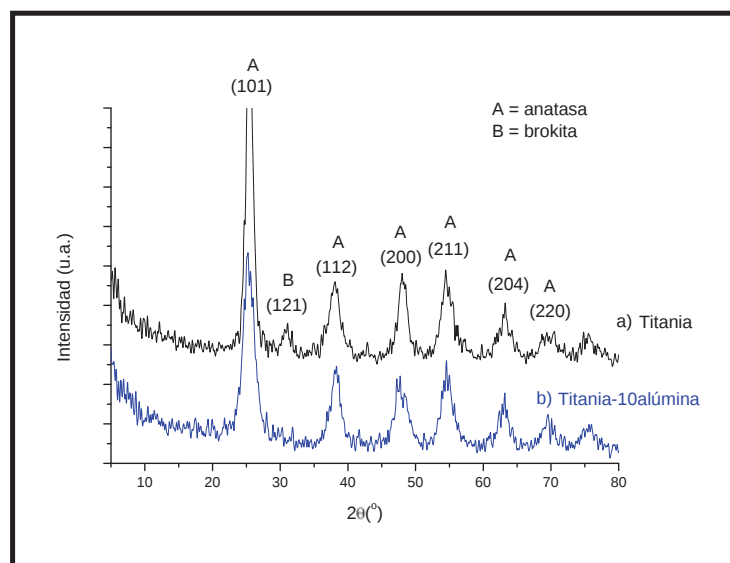


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X.

4.5 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.

Para hacer el seguimiento de la reacción se preparó una curva de calibración variando la concentración de azul de metileno, tabla 4.4. En la figura 4.15 se puede ver que la mayor absorbancia para el azul de metileno se tiene a una longitud de onda de 662.7 nm. Los valores de absorbancia para cada concentración (figura 4.16) se obtuvieron haciendo uso del espectrofotómetro UV-Visible (CARY 50 Conc.) que se encuentra en el Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH.

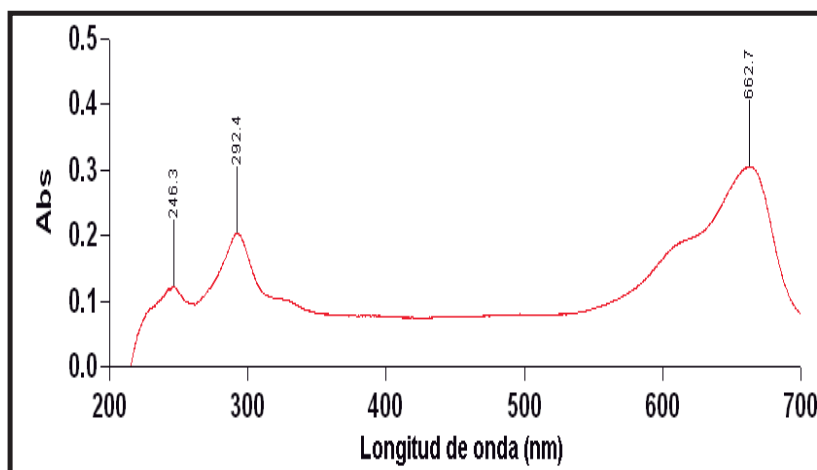


Figura 4.15. Espectro UV-Vis de la curva de calibración del azul de metileno.

Tabla 4.4. Curva de calibración de azul de metileno a una $\lambda = 662.7$ nm.

Concentración, (mg/L)	Absorbancia, (A)
2	0.2462
3	0.3034
5	0.4905
7	0.8159
10	1.1097
15	1.5969
20	2.0900

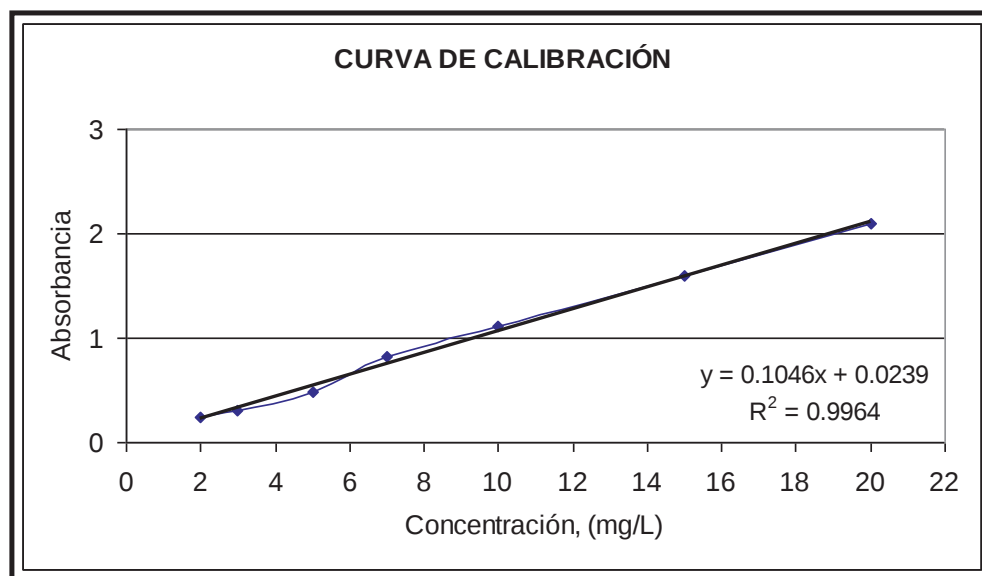
**Figura 4.16.** Curva de calibración de azul de metileno.

Tabla 4.5. Cinética de las reacciones realizadas con polvos mesoporosos de titania y polvos mesoporosos de titania-10alúmina.

	Titania	Titania-10alúmina
Tiempo de reacción, (hr)	Concentración, (mg/L)	Concentración, (mg/L)
0	10	10
0.5	7.9	8.4
1.5	7.7	8.3
4.5	7.1	7.4
6.5	6.9	7.3

La figura 4.17 muestra la cinética de las reacciones realizadas con cada una de las muestras, para llevar a cabo la fotodegradación del colorante azul de metileno.

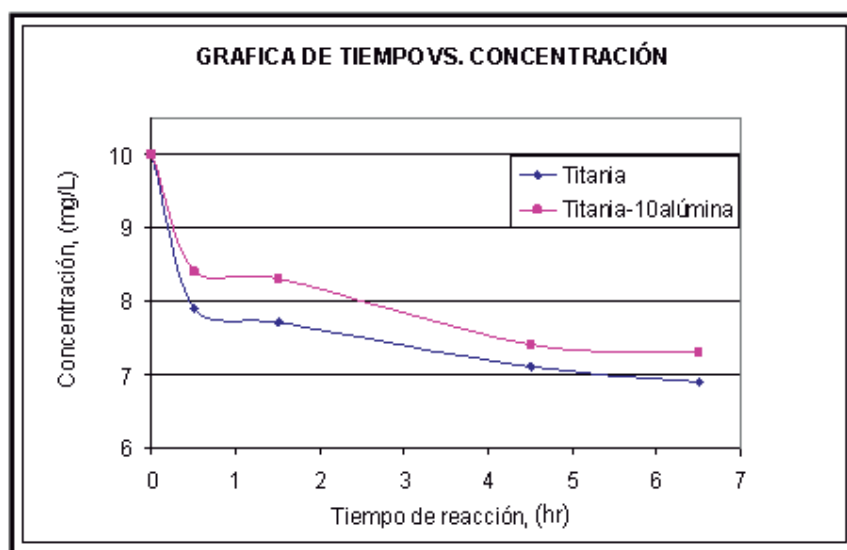


Figura 4.17. Cinética de las reacciones realizadas con cada una de las muestras.

5. CONCLUSIONES

1. La síntesis de la titania y del sistema mixto titania-10alúmina empleando el surfactante no iónico tween 20 permite la obtención de polvos mesoestructurados, ordenados, térmicamente estables, con canales perpendiculares, los cuales se pueden depositar sobre una malla de acero inoxidable para mantener los polvos inmovilizados y así evitar su recuperación después de la reacción de degradación.
2. Se obtuvo el recubrimiento de la malla de acero inoxidable con los polvos cerámicos mesoporosos.
3. La temperatura del tratamiento térmico propuesto permite obtener la fase anatasa para la titania que es la fase más activa en el proceso de degradación de los compuestos orgánicos.
4. La incorporación de alúmina en la matriz de titania provoca un cambio significativo en las propiedades texturales encontrándose un incremento en el área superficial específica.
5. La cinética de la fotodegradación del azul de metileno fue satisfactoria con los polvos cerámicos obtenidos.

REFERENCIAS

- [1]. Hirano M., Nakahara C., Ota K., M. Inagaki. J. Am. Ceram. Soc. 85 [5] (2002) p. 1333-35.
- [2]. Wu J., Huang B., Wang M. Osaka A. J. Am. Ceram. Soc. 89 [8] 2660 63 (2006)p 426.
- [3]. B. Wawrzyniak y A. W. Morawski., Appl. Catal. B, 62, 150-158 (2006).
- [4]. Pintar, M. Besson y P. Gallezot, Appl. Catal. B, 30, 123-139 (2001).
- [5]. J. Xing, Z. Shan, K. Li, J. Bian, X. Lin, W. Wang y F. Huang, J. Phys. Chem. Solids, 69, 23-28 (2008).
- [6]. W. Su, J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang y X. Fu, Appl. Catal. B, 77, 264 - 271 (2008).
- [7]. M. S. Wong, S. W. Hsu, K. K. Rao y Ch. P. Kumar, J. Mol. Catal. A, 279, 20-26 (2008).
- [8]. D. Fabbri, A. Bianco y E. Pramauro, Appl. Catal. B, 62, 21-27 (2006).
- [9]. S. H. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim y Y. E. Sung, J. Ind. Eng. Chem., 14, 52-59 (2008).
- [10]. M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di, Elisa García, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano y M. Schiavello, J. Phys. Chem B, 108, 3303-3310 (2004).
- [11]. G. Colón, M.C. Hidalgo y J. A. Navío, Appl. Catal. B, 45, 39-50 (2003).
- [12]. Q. Sheng, S. Yuan, J. Zhang y F. Chen, Microporous Mesoporous Mater., 87, 177-184 (2006).
- [13]. El óxido de titanio, documento disponible en:
[www.quimica.es/enciclopedia/.../Dióxido de titanio](http://www.quimica.es/enciclopedia/.../Dióxido_de_titanio).
- [14]. D. Kibanova, M. Trejo, H. Destailats and J. Cervini Silva, "Synthesis of hectorite-TiO₂ and kaolinite-TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants", Applied Clay Science, Volume 42, Issues 3-4, 2009, p. 563-568.
- [15]. Carlos A., Martínez-Huitle and Enric Brillas "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", Applied Catalysis B: Environmental, Volume 87, Issues 3-4, 2009, p. 105-145.

[16]. Masaki Yoshinaga, Katsutoshi Yamamoto, Nobuaki Sato, Koyu Aoki, Takeshi Morikawa and Atsushi Muramatsu, "Remarkably enhanced photocatalytic activity by nickel nanoparticle deposition on sulfur-doped titanium dioxide thin film", *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, Issues 3-4, 2009, p 239-244.

[17]. Norman S. Alen, Michel Edge Gonzalo Sandaoval, Jo Veran, and Julie Martby Photocatalytic Coatings for Environmental Applications *Photochemistry and Photobiology* (2004) p 279-29.

[18]. J. Adler, Ceramic Diesel Particulate Filters, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2, (2005). p 429-439.

[19]. César Lúcio Lopes de Faria Jr., Tânia Keli Resende de Oliveira, Vera Lúcia dos Santos, Carlos Augusto Rosa, José Domingos Ardisson, Waldemar Augusto de Almeida Macêdo and Armindo Santos Microporous and Mesoporous Materials 120, Issue 3, 15 April 2009, Pages 228-238.

[20]. El óxido de aluminio, documento disponible en:
<http://esmeril090.blogspot.com/2008/10/esmeril.html>.

[21]. Tessy María López Goerne, Materiales Mesoporosos, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa. (Internet).

[22]. IUPAC Manual of Symbols and Terminology; *Pure Appl. Chem.*, (1978) 31.

[23]. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.

[24]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.

[25]. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1535.

[26]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Toth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, 359 (1992) 710.

[27]. C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davies; *Nature*, 381 (1996) 295.

[28]. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 680.

[29]. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Sci.* 269 (1995) 1242.

[30]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartli, J.S. Beck; *Nature*, 359 (1992) 710.

- [31]. C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis; *Micropor. Mat.*, 2 (1993) 27.
- [32]. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P.M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Sci.*, 261 (1993) 1299.
- [33]. V. Alfredsson, M.W. Anderson; *Chem. Mat.*, 8 (1996) 1141.
- [34]. J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 56.
- [35]. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryong, C.H. Ko; *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 292.
- [36]. M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari; *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 583.
- [37]. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky; *Nature*, 368 (1994) 317.
- [38]. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Sci.*, 269 (1995) 1242.
- [39]. K.J. Edler, J.W. White; *Chem. Commun.*, (1995) 155.
- [40]. Sol-Gel Process, Lisa C. Klein, Ceramics Department, Rutgers, Thestate University of New Jersey.
- [41]. How Silica Aerogels Are Made, Ernest Orlando Lawrence, Berkeley National Laboratory.
- [42]. Sol-Gel Science, "The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", C. J. Brinker, G. W. Scherer, and Academic: New York, (1990).
- [43]. R. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez y M.A. Blesa, *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 7, 189-210, (2004).
- [44]. Y. Paz y A. Heller, *J. Mater Res.*, 12, 2759, (1997).
- [45]. M. Gratzel, *Renewable Energy*, 5, 118, (1994).
- [46]. A. Kay y M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, 97, 6272, (1993).
- [47]. B. Mullin, Low cost, non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications, *Page*, 171, (1989).
- [48]. G. Comina, J. Rodríguez, J.L. Solis y W. Estrada, *Meas. Sci. Technol.*, 16, 685, (2005).

[49]. Peiró Muñoz Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. Enero de 2003.

[50]. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia Y Tecnología Para El Desarrollo. Corporación Iberoamericana, 2003.

[51]. Microscopía Electrónica. Documento disponible en: www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm.

[52]. Área superficial. Documento disponible en: www.tdr.cecsa.es/TESIS_UC/AVAILABLE/TDR1026105//2de5.VKcap2.pdf, p.76.

[53]. Espectrometría de infrarrojo. Documento disponible en: www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm.

[54]. B.D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).

[55]. Eduardo Muñoz, José L. Boldú, Eduardo Andrade, Octavio Novaro, Xi. Bokhimí, Tessy López and Ricardo Gómez. Intrinsically Formed Trivalent Titanium Ions in Sol-Gel Titania. J. Am. Ceram. Soc., 84 [2] 392-98 (2001).

[56]. Laura Judith Saucedo Quintana. Tesis: “Proceso de producción del fotocatalizador de TiO_2 para aplicaciones medio ambientales”. Facultad de Ingeniería Química, UMSNH, (2006).

